

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 6 0 5 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 3 6 0 5 7]

出 願 人 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 02 DEC 2004

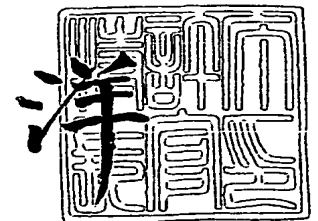
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 4 6 1 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 1034159
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B32B 25/08
B60C 5/14
C09J119/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 金成 大輔

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、オキシラン酸素濃度が 1.0～3.0 重量%になるようにエポキシ変性されたスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を 50 重量部以上含む熱可塑性エラストマー合計 100 重量部、重量平均分子量 M_w が 1000 以下、軟化点が 60～120℃のテルペン樹脂 (A) 及び芳香族変性テルペン樹脂 (B) を、(A) : (B) = 100 : 0～50 : 50 (重量比) の割合で合計 30～200 重量部、内部離型剤 0.1～3 重量部並びに 1 分半減期温度が 160℃以上である有機過酸化物 0.1～2 重量部を含み、自着タックが 5 N 未満で、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが 5 N 以上である粘接着剤組成物から構成される、厚さ 100 μm 以下の粘接着剤層を配置した空気透過防止層/粘接着剤層の積層体。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物の前記空気透過防止層を内側、前記粘接着剤組成物を外側にして円筒状に一体成型したものである請求項 1 に記載の空気透過防止層/粘接着剤層の積層体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の積層体を用いた空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層体及びそれを用いた空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は空気透過防止層／粘接着剤層の積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくは加硫ゴムなどに対する接着性に優れ、作業性に優れかつ空気入りタイヤの軽量化に好適な空気透過防止層／粘接着剤層の積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

空気入りタイヤの空気透過防止層に熱可塑性エラストマーを用いる技術が知られているが（例えば、特許文献1参照）、例えばこの熱可塑性エラストマーを、粘接着剤層と共に2層で円筒状に押出す際に、外側に配置された粘接着剤層のタックがありすぎると、成型時に巻き取りロールなどに貼りついて作業性を著しく低下させ、かつ巻き取る際に離型紙やマイラーなどを円筒材の間に挿入しなければならず、コストや搬送重量の点で問題である。また粘接着剤層のタックが少なすぎるとタイヤ成型の際、空気透過防止層がタイヤカーカスから剥がれ落ちてしまい、成型不可能になるという問題があった。更に、粘接着剤組成物中の架橋剤の量が多すぎると、高温における熱可塑性エラストマー組成物との共押し出し過程で焼けてしまう問題がある。なお特許文献2には熱可塑性樹脂／ゴムからなる積層体が提案されているが、本発明とはその目的及び構成が異なる技術を指向している。

【0003】

【特許文献1】特許第2999188号公報参照

【特許文献2】特開平11-240108号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明は前述の従来の空気透過防止層／粘接着剤層の積層体の問題点を解決し、空気入りタイヤの製造作業性を改良し、かつ例えばタイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与する空気透過防止層／粘接着剤層の積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に従えば、熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、オキシラン酸素濃度が1.0～3.0重量%になるようにエポキシ変性されたスチレンーブタジエン系ブロック共重合体を50重量部以上含む熱可塑性エラストマー合計100重量部、重量平均分子量Mwが1000以下、軟化点が60～120℃のテルペン樹脂（A）及び芳香族変性テルペン樹脂（B）を、（A）：（B）＝100：0～50：50（重量比）の割合で合計30～200重量部、内部離型剤0.1～3重量部並びに1分半減期温度が160℃以上である有機過氧化物0.1～2重量部を含み、自着タックが5N未満で、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが5N以上である粘接着剤組成物から構成される、厚さ100μm以下の粘接着剤組成物層を配置した空気透過防止層／粘接着剤層の積層体並びにそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、ポリマーの自着タック（接着力）及び金属、加硫ゴムに対するタック（粘着力）を低く抑えて作業性を改良し、タイヤ成型の際には未加硫ゴムに対する十分なタックを示し、かつ200℃以上の温度で熱可塑性エラストマーと共に押し出しても焼けることの無い粘接着剤組成物と熱可塑性エラストマー空気透過防止層との積層体を好適に得ることができる。この積層体を用いることにより、接着性に優れ、他の性質に影響を及ぼ

すことなく、軽量な空気入りタイヤを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明によれば、熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、自着タックが5N未満、好ましくは1~4Nで、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが5N以上、好ましくは7~20Nである、厚さ100 μ m以下、好ましくは5~70 μ mの粘接着剤組成物層を配置して空気透過防止層／粘接着剤層の積層体とする。

【0008】

本発明において使用する熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層は公知のものであり、例えば特開2002-80644号公報などに記載されているものを使用することができる。

【0009】

本発明において使用する粘接着剤組成物は、オキシラン酸素濃度が1.0~3.0重量%、好ましくは1.2~2.8重量%になるようにエポキシ変性されたスチレンーブタジエン系ブロック共重合体(ESBS)を少なくとも50重量部以上、好ましくは60~100重量部含む熱可塑性エラストマー合計100重量部、重量平均分子量Mwが1000以下、好ましくは500~900、軟化点が60~120℃、好ましくは80~110℃のテルペン樹脂(A)及び軟化点が60~120℃、好ましくは80~110℃の芳香族変性テルペン樹脂(B)を、重量比で(A):(B)=100:0~50:50、好ましくは100:0~70:30の割合で合計30~200重量部、好ましくは40~120重量部、内部離型剤0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部並びに1分半減期温度が160℃以上、好ましくは165~190℃である有機過酸化物0.1~2重量部、好ましくは0.3~1重量部を含む。

【0010】

本発明の粘接着剤組成物において使用する熱可塑性エラストマーは、前述の通り、特定のオキシラン酸系濃度を有するエポキシ変性されたスチレンーブタジエン系ブロック共重合体(ESBS)を含まなければならない。このようなエポキシ化は、例えばスチレンーブタジエン系ブロック共重合体(SBS)を過酸類やヒドロパーオキシド類を用いてエポキシ化することで得ることができる。過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがあげられる。またヒドロパーオキシド類としては過酸化水素、 t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシドなどがあげられる。得られたエポキシ化SBS共重合体(ESBS)のオキシラン酸系濃度が低過ぎると空気透過防止層との接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくなく、逆に高すぎるとタイヤゴムとの接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。また熱可塑性エラストマー中のESBS共重合体含量が少な過ぎると空気透過防止層との接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

【0011】

本発明に従った粘接着剤組成物の基材ポリマーである熱可塑性エラストマーとしては前記エポキシ変性SBS共重合体以外に、各種SBS共重合体、各種スチレンーイソプレンブロック(SIS)共重合体及びそれらの部分水素添加物などを用いることができる。

【0012】

本発明に従った粘接着剤組成物には、特定のテルペン樹脂(A)又はテルペン樹脂(B)及び芳香族変性テルペン樹脂(B)を配合する。この芳香族変性テルペン樹脂は、テルペン樹脂をフェノール、アルキルフェノールなどと共縮合させて製造することができ、市販品も使用することができる。芳香族変性テルペン樹脂(B)の芳香族変性量には特に限定はないが、好ましくはテルペン樹脂の重量に対し1~20重量%程度である。

【0013】

本発明におけるテルペン系樹脂(A)／芳香族変性テルペン樹脂(B)の割合は、作業環境(温度、湿度など)及びタイヤ部材のタックの程度によって変量でき、テルペン樹脂

の割合が多いと自着タック及び、金属、加硫ゴムに対するタックが低下して作業性が向上し、逆に芳香族変性テルペン樹脂の割合が多いと未加硫のタイヤ部材とのタックが向上する。かかる観点から (A) : (B) (重量比) = 100 : 0 ~ 50 : 50、好ましくは 100 : 0 ~ 70 : 30 とすれば両者の良いバランスが取れることを見出した。また粘接着剤層の厚さが 100 μ m を超えると重量が増加し、かつ耐久性が悪化する傾向にあるため好ましくない。

【0014】

本発明に従った粘接着剤組成物には、タックをさらに調整するために熱可塑性エラストマー合計 100 重量部に対し、内部離型剤を 0.1 ~ 3 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部配合する。内部離型剤としては一般的に用いられているステアリン酸やオレイン酸及びこれらの金属塩などが使用できる。このように内部離型剤を配合することで特に自着のタックを下げることができ、気温変化などに対応してタックを調整する際に適宜配合量を増減することで最適なタックの状態を保つことが可能となる。

【0015】

本発明においては、架橋剤として、架橋剤は 1 分半減温度が 160℃ 以上、好ましくは 165 ~ 190℃ の有機過酸化物を 0.1 ~ 2 重量部、好ましくは 0.3 ~ 1 重量部配合して架橋する。そのような有機過酸化物としては、具体的には、例えばジクミルパーオキサイド、ジー-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-モノ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソプロピル)ベンゼン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-バレリアン酸-*n*-ブチルエステルなどを用いることができる。

【0016】

本発明によれば、前記粘接着剤組成物を、熱可塑性エラストマー組成物とジエン系ゴムとの間に配置した積層体の形で空気入りタイヤに用いることができる。

前記熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物の空気透過防止層を内側、前記粘接着剤組成物を外側にして円筒状に一体成型した、タイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与する空気透過防止層/粘接着剤の積層体が提供される。

【0017】

ジエン系ゴムとしては従来よりタイヤ用として使用されている任意のジエン系ゴム、例えば天然ゴム (NR)、ポリイソpreneゴム (IR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、各種ポリブタジエンゴム (BR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (NBR)、更にはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、(ハロゲン化) ブチルゴムなどをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0018】

本発明に従った積層体の熱可塑性エラストマーの樹脂成分としては、例えばポリアミド系樹脂 (例えばナイロン 6 (N6)、ナイロン 66 (N66)、ナイロン 11 (N11)、ナイロン 12 (N12)、ナイロン 610 (N610)、ナイロン 612 (N612) など)、ポリエステル系樹脂 (例えばポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI) など)、ポリニトリル系樹脂 (例えばポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタアクリロニトリルなど)、ポリメタアクリレート系樹脂 (例えばポリメタアクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタアクリル酸エチルなど)、ポリビニル系樹脂 (例えば酢酸ビニル、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ塩化ビニリデン (PDVC)、ポリ塩化ビニル (PVC) など)、セルロース系樹脂 (例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース)、フッ素系樹脂 (例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF) など)、イミド系樹脂 (例えば芳香族ポリイミド (PI)) などを挙げるができる。

【0019】

本発明に従った積層体に用いる熱可塑性エラストマーは前記熱可塑性樹脂とエラストマーとをブレンドすることによって得られ、そのようなエラストマーとしては、例えばジエン系ゴム及びその水添物（例えば、NR、IR、SBR、BR、NBRなど）、オレフィン系ゴム（例えば、エチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）、IIRなど）、アクリルゴム（ACM）、含ハロゲンゴム（例えば、Br-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（Br-IPMS）など）、シリコンゴム（例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴムなど）、含イオウゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができ、これらは2種以上であってもよい。

【0020】

前記エラストマー成分は熱可塑性樹脂との混合の際、動的加硫することもできる。ここで動的加硫とは、熱可塑性樹脂とエラストマー成分と架橋剤を、2軸混練機等に投入し、熔融混練を行ないながらエラストマー成分を加硫させることをいう。動的加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、加硫条件（温度、時間）等は、添加するエラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、イオン系加硫剤としては粉末イオウ、沈降イオウ等を、例えば0.5～4 phr [ゴム成分（ポリマー）100重量部あたりの重量部]程度用いることができる。

【0021】

また、有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えばジクミルパーオキサイド、ジー-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、4,4-ジー-*t*-ブチルパーオキシ-バレリアン酸-*n*-ブチルエステルなどがあげられる。チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等を挙げることができる。

【0022】

また、前記エラストマー成分には、一般的なゴム用配合剤を併せて用いることができ、例えば亜鉛華、ステアリン酸やオレイン酸及びこれらの金属塩等が使用できる。熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、予め熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分（ゴムの場合は未加硫物）とを2軸混練押出機等で熔融混練し、連続相（マトリックス相）を形成する熱可塑性樹脂中にエラストマー成分を分散相（ドメイン）として分散させることによる。エラストマー成分を加硫する場合には、混練下で加硫剤を添加してエラストマー成分を動的加硫させてもよい。また、熱可塑性樹脂又はエラストマー成分への各種配合剤（加硫剤を除く）は、上記混練中に添加してもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。熱可塑性樹脂とエラストマー成分の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が使用できる。熔融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が熔融する温度以上であればよい。また、混練時の剪断速度は1000～7500 sec⁻¹であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒から10分、また加硫剤を添加した場合には、添加後の加硫時間は15秒から5分であるのが好ましい。上記方法で作製された熱可塑性エラストマー組成物は、次に押出し成形又はカレンダー成形によってシート状のフィルムに形成される。フィルム化の方法は、通常の熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーをフィルム化する方法によればよい。

【0023】

このようにして得られるフィルムは、熱可塑性樹脂（A）のマトリックス中にエラストマー成分（B）が分散相（ドメイン）として分散した構造をとる。かかる状態の分散構造

をとることにより、熱可塑の加工が可能となり、かつ空気透過防止層としてのフィルムに十分な柔軟性と連続相としての樹脂層の効果により十分な剛性を併せ付与することができると共に、エラストマー成分の多少によらず、成形に際し、熱可塑性樹脂と同等の成形加工性を得ることができるため、通常の樹脂用成形機、即ち押出し成形、又はカレンダー成形によって、フィルム化することが可能となる。

【0024】

熱可塑性樹脂とエラストマーとをブレンドする場合の特定の熱可塑性樹脂(A)とエラストマー成分(B)との組成比は、特に限定はなく、フィルムの厚さ、耐空気透過性、柔軟性のバランスで適宜決めればよいが、好ましい範囲は重量比(A)/(B)で10/90~90/10、更に好ましくは15/85~90/10である。

【0025】

本発明に用いる粘接着剤組成物には、前記した必須成分に加えて、酸化亜鉛、老化防止剤、着色剤などの従来の粘接着剤組成物に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で 사용할 ことができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0027】

実施例1~4及び比較例1~6

表Iに示す配合の粘接着剤組成物を、スクリュー径40mmφの1軸混練押出機にて混合し、防着液を通した後、カッターにてペレット状に切断した。一方、表IIに示す配合の熱可塑性エラストマー組成物を2軸混練押出機にて混練後、水中にて冷却し、カッターにてペレット状に切断した。これらを、それぞれ、50mmφ、75mmφの押出機を用いて押出し、円筒スタッキングダイを用いてそれぞれ厚さ50μmと150μmの円筒状に押し出した。得られたテストフィルムを用いて、表I下部に示す試験をそれぞれ行った。

【0028】

評価試験法

1) タック試験

表Iに示す配合の粘接着剤組成物と、表IIに示す熱可塑性エラストマーシートとをそれぞれ50mmφ、75mmφの押出機を用いて押出し、円筒スタッキングダイを用いてそれぞれ厚さ50μmと150μmの円筒状に押し出した。これを幅1cmの帯状に切断し、タックテスターのリング部に取り付け、自着タックの場合は10cm四方に切った同じシートに、カーカス層に対するタックの場合は未加硫のカーカス部材に垂直に押し付け、それを引き剥がす際の力を測定した。測定には(株)東洋精機製作所製PICMAタックテスターを用いて下記条件で測定した。結果は表Iに示す。

【0029】

測定条件: 上部試料寸法	: 12.7mm×152mm
圧着荷重	: 4.90N
剥離速度	: 120mm/min.
圧着時間	: 0秒
温度	: 20℃
相対湿度	: 65%

【0030】

2) 円筒成型作業性試験

表Iに示す粘接着剤組成物と表IIに示す熱可塑性エラストマー組成物とを、図1に示すインフレーション成型装置にて粘接着層を外側とする2層のチューブ状に押出し、直径355mmにブロー成型後ピンチロールで折りたたみ、そのまま巻取って、以下の基準で評価した。結果は表Iに示す。

- ◎: 押出性や巻取り性に問題がないもの
○: 押出性は問題なく、フィルムがややピンチロールに貼りつく傾向にあるが、大きな問題とはならないもの
△: 押出性は問題ないが、フィルムがピンチロールに貼りついて巻取りが困難だったもの
×: 押出がうまくいかなかったもの

【0031】

3) タイヤ成型性試験

図1のインフレーション成型装置によって作成した直径355mmの熱可塑性エラストマー/粘接着剤フィルムを、幅360mmに切断した後タイヤ成型ドラムに挿入し、カーカスを巻き付けビードを打ち込んでターンナップし、次いでサイド、ベルト、キャップを貼り付けてグリーンタイヤを成型した。成型後円筒フィルムとカーカスの密着具合を以下の基準で目視で観察した。結果は表Iに示す。

- ◎: カーカスゴムにぴったり追従し、浮きや剥がれが見られないもの
○: 若干の浮きは見られるが、カーカスからの剥がれが見られないもの
△: 一部カーカスから剥がれて浮いており、ハンドステッチャーによる修正が必要だったもの
×: カーカスからほぼ全周にわたって剥がれ落ち、加硫工程に持ち込めなかったもの

【0032】

4) 接着試験

表Iの各粘接着剤と共に押出成型した熱可塑性エラストマーフィルムを、表IIIに示す2mmの未加硫ゴムシートに貼り合わせて160℃×20分で加硫し、幅25mm、長さ100mmの短冊状に切断した後、熱可塑性エラストマーフィルムの中央部に幅方向にカット傷を入れたサンプルを作製した。これを上島製作所製デマツチャクラック試験機にて、チャック間60mmでストローク10mmの連続的な引張りひずみを50万回繰り返し与えた後、カット傷からのフィルムの剥がれを目視で観察し、以下の基準で評価した。結果は表Iに示す。

- ◎: フィルムの剥がれが全く見られなかったもの
○: カット傷から微小な剥がれが見られるものの、ゴムまたは粘接着剤の材料破壊であるもの
×: カット傷から大きな剥がれが生じ、界面剥離となっているもの

【0033】

【表1】

表1 粘接着剤組成物配合

	比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 比較例															
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
配合 (重量部)																
E-GMA-VA (ボント・アース7B、住友化学) ^{*1}	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EPキヤ化SBS (エポ・プリント・A1020、ダイセル化学工業) ^{*2}	—	50	10	50	50	50	50	80	50	50	50	50	50	50	50	50
SBS (タフ・レンA、旭化成工業) ^{*3}	40	50	90	50	50	50	50	20	50	50	50	50	50	50	50	50
ロジンエステル (パ・セルAD、荒川化学) ^{*4}	70	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
テルペン樹脂 (YSレジンD-105、ヤハラケミカル) ^{*5}	—	—	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	40
芳香族変性テルペン樹脂 (YSレジンTR-105、ヤハラケミカル) ^{*6}	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正同化学)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 (ヒ・ス・ステアリン酸、花王)	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有機過酸化化物 (パ・カ・ックス14、化薬7ケツ)	—	—	—	—	—	2.5	0.1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
試験結果																
自着タック (N)	2.3	2.6	3.7	6.3	5.3	3.4	3.5	3.0	3.4	3.4	4.8					
円筒成型作業性	○	○	○	△	△	x ^{*1}	◎	◎	◎	◎	○					
対カーガタック (N)	3.8	4.0	7.7	4.6	8.0	—	7.4	5.9	7.4	7.4	10.1					
タイ成型可否	x	x	○	△	◎	—	○	○	○	○	◎					
接着試験	○	○	x	○	○	—	○	◎	◎	◎	○					

*1: 成型不可

【0034】

表1 脚注

*1: 従来の粘接着剤 (主成分: エポキシ変性エチレン-酢酸ビニル共重合体)

*2: エポキシ変性スチレン-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体

- * 3 : スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体
- * 4 : 粘着付与樹脂
- * 5 : 粘着付与樹脂
- * 6 : 粘着付与樹脂

【0035】

【表2】

表11 熱可塑性エラストマー配合

原料名	商品名	メーカー	配合量 (重量部)
Br-IPMS	EXXPRO 89-4	エクソンモービルケミカル	100
PA 6/66	ウベナイロン 5033B	宇部興産	30
PA 11	リルサン BESN 0 TL	アトフィナジャパン	40
酸化亜鉛	亜鉛華#3	正同化学	0.2
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	0.5
ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	正同化学	0.3
可塑剤	BM-4	大八化学工業	10
老化防止剤	Irganox 1098	チバ・スペシヤリテイケミカルズ	0.5

【0036】

【表 3】

表III ゴム配合

原料名	商品名	メーカー	配合量 (重量部)
NR	RSS#3	-	60
SBR	Nipol 1502	日本ゼオン	40
カーボン	シースト300	東海カーボン	60
酸化亜鉛	亜鉛華#3	正同化学	5
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	1
老化防止剤	ノクラックRD	大内新興化学	1
アロマオイル	エキストラクト4号 S	昭和シェル石油	10
硫黄	油処理硫黄	軽井沢精錬所	3
加硫促進剤	ノクセラ-0Z	大内新興化学	1

【0037】

表Iにおいて、比較例1は粘接着剤のポリマーにE-GMA-VA、タッキファイヤーにロジンエステルを使用した場合の例で、対カーカスタックが不十分でタイヤが成型できなかった。比較例2は粘接着剤のポリマーにSBS系、タッキファイヤーにロジンエステル系を使用した場合の例で、対カーカスタックが不十分で成型できなかった。比較例3はエポキシ変性スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(ESBS)の量が規定未満の場合の例で剥離試験が不良であった。比較例4はタッキファイヤーに芳香族変性テルペン樹脂のみを使用した場合の例で、自着タックが有りすぎ、成型作業が困難であった。比較例5は内部離型剤の例であるステアリン酸を配合しない場合の例で、自着タックが有りすぎて成型作業が困難であった。比較例6は架橋剤である有機過酸化物を過剰に配合した場合の例で、押出作業中に接着剤の焼けにより、多量のゲル粒が発生した。

【0038】

これらに対して、実施例 1 及び 3 は架橋剤である有機過酸化物を所定量配合した場合の例で、押出作業中の接着剤の焼けもなく、自着タックと対カーカスタックのバランスに優れ、剥離試験結果も良好である。実施例 2 はエポキシ変性 S B S の配合量を増加した場合の例で、接着性が向上している。実施例 4 はタッキファイヤーをテルペン樹脂と芳香族変成テルペン樹脂のブレンドとした場合の例で、対カーカスタックが一層向上している。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明の空気透過防止層／粘接着剤層の積層体が、タイヤ製造の作業性に優れ、タイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与することができ、空気入りタイヤとして使用するのに適している。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】本発明の実施例及び比較例において粘接着剤組成物の評価試験に用いたインフレーション成型装置を示す概略図である。

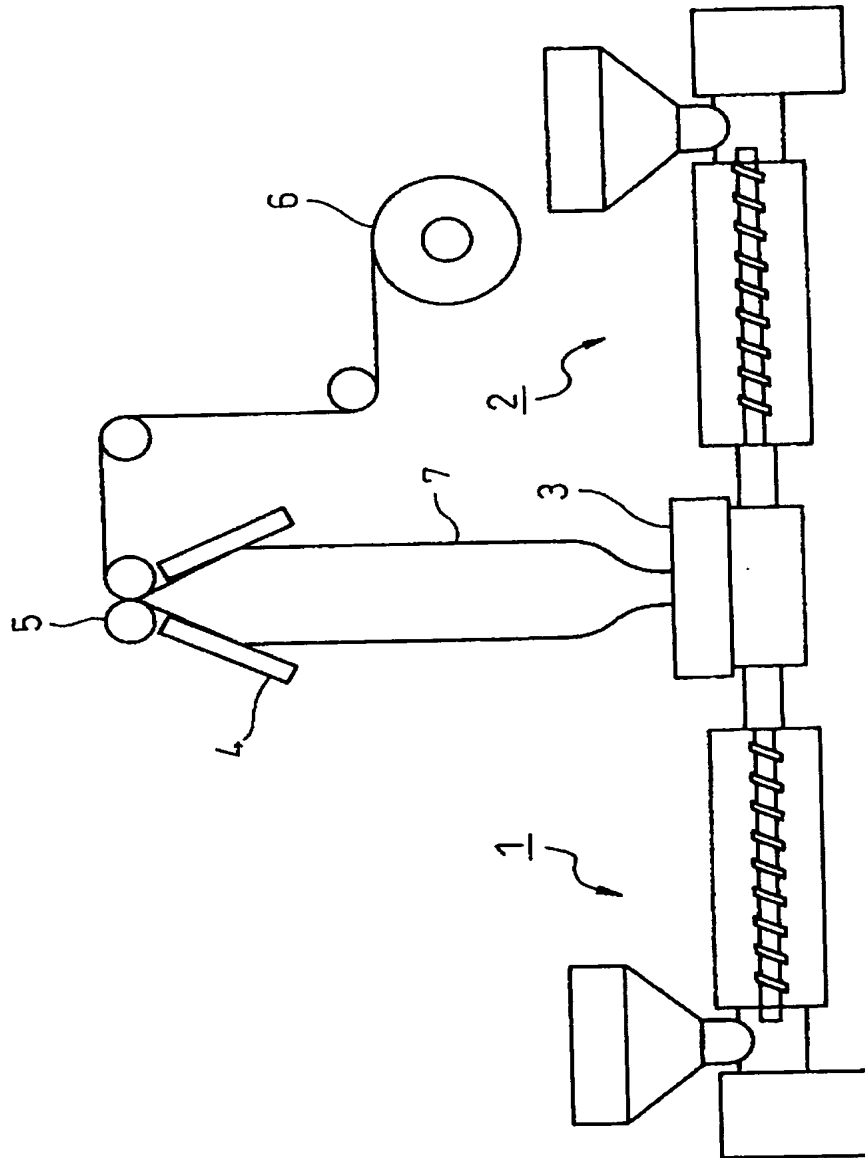
【符号の説明】

【0041】

- 1…熱可塑性エラストマー押出機
- 2…粘接着剤押出機
- 3…ダイ
- 4…案内板
- 5…ピンチロール
- 6…巻取機
- 7…チューブ状フィルム

【書類名】 図面
【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴム層との接着性に優れた空気透過防止層／粘接着剤の積層体の提供。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、オキシラン酸素濃度が1.0～3.0重量%のエポキシ変性スチレンーブタジエン系ブロック共重合体を50重量部以上含む熱可塑性エラストマー100重量部、重量平均分子量1000以下、軟化点60～120℃のテルペン樹脂（A）及び芳香族変性テルペン樹脂（B）を合計量で30～200重量部、内部離型剤0.1～3重量部並びに1分半減期温度が160℃以上の有機過酸化物0.1～2重量部を含み、自着タックが5N未満で、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが5N以上の、厚さ100μm以下の粘接着剤組成物層を配置した積層体。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 3 6 0 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.